

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002200851 A**

(43) Date of publication of application: **16.07.02**

(51) Int. Cl.

**B41M 5/38**  
**B41J 31/00**  
**B41M 5/26**

(21) Application number: **2001183929**

(22) Date of filing: **18.06.01**

(30) Priority: **20.06.00 JP 2000185409**  
**06.11.00 JP 2000336870**

(71) Applicant: **RICOH CO LTD**

(72) Inventor: **KUGA YUTAKA**  
**KUBOYAMA HIRONORI**

(54) **SUBLIMATING THERMAL TRANSFER IMAGE  
RECEIVING SHEET**

image-receiving sheet which is used with a recording medium superposed over the former.

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a low-cost chemical transfer image receiving sheet, containing a hollow particle, whose sensitivity is equal to or higher than a synthetic paper or an expanded film, with uniformity, with regard to a thermal transfer

SOLUTION: In the thermal transfer image receiving sheet with a paper composed mainly of a cellulose fiber as a base and an image receiving layer to be dyed as at least a resin layer on the base, the modulus of cushioning deformation of the sheet is 10-30%.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-200851

(P2002-200851A)

(43) 公開日 平成14年7月16日 (2002.7.16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
B 4 1 M 5/38		B 4 1 J 31/00	C 2 C 0 6 8
B 4 1 J 31/00		B 4 1 M 5/26	1 0 1 H 2 H 1 1 1
B 4 1 M 5/26			P

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2001-183929 (P2001-183929)	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
(22) 出願日	平成13年6月18日 (2001.6.18)	(72) 発明者	久我 ゆたか 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式 会社リコー内
(31) 優先権主張番号	特願2000-185409 (P2000-185409)	(72) 発明者	久保山 浩紀 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式 会社リコー内
(32) 優先日	平成12年6月20日 (2000.6.20)	(74) 代理人	100105681 弁理士 武井 秀彦
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	F タ-ム (参考)	2C068 AA06 BB11 BB16 2H111 AA27 AA33 CA03 CA04 CA23 CA30 CA33 CA41 CA45
(31) 優先権主張番号	特願2000-336870 (P2000-336870)		
(32) 優先日	平成12年11月6日 (2000.11.6)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 昇華型熱転写受像シート

(57) 【要約】

【課題】 記録体と重ね合わせて使用される熱転写受像シートに関して、高価な合成紙や発泡フィルムを使用することなく、合成紙や発泡フィルム同等以上の感度、均一性を有する安価な中空粒子含有熱転写受像シートを提供すること。

【解決手段】 セルロース繊維を主体とした紙を基体とし、該基材上に少なくとも樹脂層として染料を染着させる受像層を設けた熱転写受像シートにおいて、該熱転写受像シートのクッション変形率が10%以上30%以下であることを特徴とする熱転写受像シート。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セルロース繊維を主体とした紙を基体とし、該基材上に少なくとも樹脂層として染料を染着させる受像層を設けた熱転写受像シートにおいて、該熱転写受像シートのクッション変形率が 10%以上 30%以下であることを特徴とする熱転写受像シート。

【請求項 2】 基材上の樹脂として、中間層／受像層又は受像層を少なくとも設けた熱転写受像シートにおいて、該樹脂層中の少なくとも一層以上に中空粒子の隔壁がアクリロニトリル、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステルのいずれか、またはそれらの混合物もしくは重合物よりなり中空率が 85%以上かつ平均粒子径が  $4 \sim 10 \mu\text{m}$  である中空粒子を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の熱転写受像シート。

【請求項 3】 該中空粒子の含有量が含有樹脂層中の樹脂成分の重量に対して、35重量%以上含有していることを特徴とする請求項 2 に記載の熱転写受像シート。

【請求項 4】 該中空粒子がメチルエチルケトン、トルエン、酢酸エチルおよびアルコール溶媒に不溶であることを特徴とする請求項 2 に記載の熱転写受像シート。

【請求項 5】 基材上の樹脂として、中空粒子含有中間層／受像層を設けた熱転写シートであって、受像層の厚さが  $1.0 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 2 に記載の熱転写受像シート。

【請求項 6】 JIS Z-8741 に準じた測定法による受像層表面の光沢度が、 $G_s(60^\circ) \geq 40$  であることを特徴とする請求項 2 に記載の熱転写受像シート。

【請求項 7】 該基材上に、少なくとも樹脂層として染料を染着させる受像層と、少なくとも中空粒子と結着樹脂からなる中間層を設けた熱転写シートであることを特徴とする請求項 1 に記載の熱転写受像シート。

【請求項 8】 該中間層の結着樹脂のクッション変形率が 5.0%以上であることを特徴とする請求項 7 に記載の熱転写受像シート。

【請求項 9】 該中間層の結着樹脂の溶媒が水であることを特徴とする請求項 8 に記載の熱転写受像シート。

【請求項 10】 該中間層の中空粒子中空率が 85%以上であることを特徴とする請求項 8 に記載の熱転写受像シート。

【請求項 11】 JIS Z-8741 に準じた測定法による受像層表面の光沢度が、 $G_s(60^\circ) \geq 40$  %以上であることを特徴とする請求項 8 に記載の熱転写受像シート。

【請求項 12】 請求項 1 記載の熱転写受像シートに対する記録体の相対速度が  $1/n$  倍 ( $n > 1$ ) であることを特徴とする記録方法。

【請求項 13】 請求項 7 または 8 記載の熱転写受像シートに対する記録体の相対速度が  $1/n$  倍 ( $n > 1$ ) で

あることを特徴とする記録方法。

【請求項 14】 請求項 7 または 8 記載の熱転写受像シートに対する記録体の相対速度が  $1/n$  倍 ( $n > 1$ )、且つ複数のサーマルヘッドを平行に配置した多重同時書き込みであることを特徴とする記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明に属する技術分野】 本発明は、記録体と重ね合わせて使用される熱転写受像シート、及び該熱転写受像シートを用いる記録方法に関し、特に紙基体上に中空粒子を含有する樹脂層を設けた熱転写受像シート、及び記録方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 熱転写受像シートは、基材として通常の紙を用いた熱転写受像シートが提案されている。この通常の紙基材を使用した熱転写受像シート上に形成した画像形成物は、通常のオフセットやグラビア印刷によって得られた印刷物と表面の光沢や厚さ等の質感が同等であり、従来の合成紙を基材とした熱転写受像シートと異なり、折り曲げが可能であったり、数枚重ね合わせても製本やファイリングが可能である等、様々な使用に適するものである。また、通常の紙は合成紙よりも安価なため、熱転写受像シートを低価格で製造することができる。

【0003】 しかし、これら紙基材に直接受像層を形成した熱転写受像シートでは、サーマルヘッドからの熱が基体に逃げてしまうことから起こる感度不足やクッション性不足、及び紙繊維のスキムラや密度ムラによるインク層と受像層の密着性ムラから起こる転写濃度ムラの発生という欠点を有する。

【0004】 上記の改善策として、特公平 6-84119 号公報には、紙／合成紙の貼り合わせ基体が記載され、また、特公平 8-32487 号公報、特許第 272604 号公報には、紙／発泡粒子を用いる中間層によって断熱効果を生じ、転写濃度の改善に有効であることが記載されている。しかし、合成紙や発泡フィルム、又はそれらと紙との貼り合わせは断熱性、平滑性に優れるものの、紙の質感がないことや、コスト高になる等の欠点を有している。更に、紙基体上の中空粒子中間層は、中空粒子内の空気断熱性に基づく蓄熱効果やクッション性は向上されるものの、更に中空粒子中間層上に形成させる受像層によっては、熱転写受像シートとしての蓄熱効果やクッション性は低減されてしまう。

【0005】 これに対し、中空粒子としての断熱効果及びクッション性を高めるために、特開平 5-147364 号公報、特開平 9-99651 号公報記載の技術においては中空粒子の中空率や密度に着目し転写画質の向上を行なっているものの、最終製品形態である熱転写受像シートとしての断熱効果及びクッション性を考慮した場合には、中空粒子の中空率、大きさ、含有率及び受像層

積層による低減効果のすべての要素が起因するため、最終的なサーマルヘッドによるマッチング品質では、未だ、感度不足や画像転写ムラの発生は完全には改善されていなかった。更に、特開平 11-277917 号公報には中空粒子の中空率や密度のみならず、基材である紙質に着目した技術が記載されているが、一般的な紙基材でなく特殊な製造過程を経て用いることから製造コストが高くなってしまふ。また、これらの中空粒子を用いても、受像層に含有した場合や中空粒子含有中間層を設け、更に受像層を積層した場合には、受像層形成液に用いられる有機溶媒により中空粒子が溶解し、層形成時には中空粒子が減少してしまう問題が発生していた。たとえば、耐有機溶媒性樹脂の中間層樹脂を用いて中空粒子を含有した場合においても、有機溶媒使用の受像層形成液を用いた場合には中空層内部に有機溶媒が浸透し、少なからず中空粒子を浸触してしまう。従って、中空粒子の代わりにゴム弾性をもつ樹脂等により代用する場合や中空粒子と併用する場合もあるが、高感度の観点からサーマルヘッドによる画像形成時の熱効率を上げるためには、断熱効果の高い中空粒子を効率良く含有させることが最も効果的である。特開平 11-277917 号公報には、紙基体を使用しながらも、優れたクッション性を有し、高エネルギー印画条件下でも白抜けや光沢むらが発生せず、また紙の抄きむらによる発色むらが生じず、更に低エネルギー印画条件下でも高品位の画像を形成できるようにするため、パルプを主原料とする基材上に、少なくとも断熱層と更にその上に塗料受容層とを設けたり、該紙基材が多層抄き合せ原紙であり、該断熱層に平均粒径  $5\mu\text{m}$  以下、好ましくは  $0.8\sim 4.5\mu\text{m}$  で体積中空率  $80\%$  以上、好ましくは  $85\sim 95\%$  の中空粒子を含有させた熱転写受像シートが記載されているが、上記のことから中空粒子が非常に微粒子であり、かつ耐有機溶媒性に乏しいことから、受容層積層時における中空粒子含有断熱層としてのクッション変形率は考慮がなく、所要の上下幅について開示するところがない。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、記録体と重ね合わせて使用される熱転写受像シートに関して、高価な合成紙や発泡フィルムを使用することなく、合成紙や発泡フィルム同等以上の感度、均一性を有する安価な中空粒子含有熱転写受像シートを提供することを目的とする。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題は、本発明の

(1)「セルロース繊維を主体とした紙を基体とし、該基材上に少なくとも樹脂層として染料を染着させる受像層を設けた熱転写受像シートにおいて、該熱転写受像シートのクッション変形率が  $10\%$  以上  $30\%$  以下であることを特徴とする熱転写受像シート」、(2)「基材上の樹脂として、中間層／受像層又は受像層を少なくとも

設けた熱転写受像シートにおいて、該樹脂層中の少なくとも一層以上に中空粒子の隔壁がアクリロニトリル、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステルのいずれか、またはそれらの混合物もしくはは重合物よりなり中空率が  $85\%$  以上かつ平均粒子径が  $4\sim 10\mu\text{m}$  である中空粒子を含有することを特徴とする前記第(1)項に記載の熱転写受像シート。」、

(3)「該中空粒子の含有量が含有樹脂層中の樹脂成分の重量に対して、 $35\%$  重量%以上含有していることを特徴とする前記第(2)項に記載の熱転写受像シート」、

(4)「該中空粒子がメチルエチルケトン、トルエン、酢酸エチルおよびアルコール溶媒に不溶であることを特徴とする前記第(2)項に記載の熱転写受像シート」、

(5)「基材上の樹脂として、中空粒子含有中空層／受像層を設けた熱転写シートであって、受像層の厚さが  $1.0\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$  であることを特徴とする前記第

(2)項に記載の熱転写受像シート」、(6)「JIS Z-8741 に準じた測定法による受像層表面の光沢度が、 $G_s(60^\circ) \geq 40$  であることを特徴とする前記第(2)項に記載の熱転写受像シート」、(7)「該基材上に、少なくとも樹脂層として染料を染着させる受像層と、少なくとも中空粒子と結着樹脂からなる中間層を設けた熱転写シートであることを特徴とする前記第

(1)に記載の熱転写受像シート」、(8)「該中間層の結着樹脂のクッション変形率が  $5.0\%$  以上であることを特徴とする前記第(7)項に記載の熱転写受像シート」、(9)「該中間層の結着樹脂の溶媒が水であることを特徴とする前記第(8)項に記載の熱転写受像シート」、(10)「該中間層の中空粒子中空率が  $85\%$  以上であることを特徴とする前記第(8)項に記載の熱転写受像シート」、(11)「JIS Z-8741 に準じた測定方法による受像層表面の光沢度が、 $G_s(60^\circ) \geq 40\%$  以上であることを特徴とする前記第(8)項に記載の熱転写受像シート」により達成される。

【0008】また、上記課題は、本発明の(12)「前記第(1)項に記載の熱転写受像シートに対する記録体の相対速度が  $1/n$  倍 ( $n>1$ ) であることを特徴とする記録方法」、(13)「前記第(7)項または第

(8)項に記載の熱転写受像シートに対する記録体の相対速度が  $1/n$  倍 ( $n>1$ ) であることを特徴とする記録方法」、(14)「前記第(7)項または第(8)項に記載の熱転写受像シートに対する記録体の相対速度が  $1/n$  倍 ( $n>1$ )、且つ複数のサーマルヘッドを平行に配置した多重同時書き込みであることを特徴とする記録方法」により達成される。

【0009】なお、熱転写受像シートにクッション性を付与するためには、1) 弾性のある樹脂により中間層及び／又は受像層を形成する方法、2) 中空粒子を樹脂中に含有させる方法、などが挙げられるが、上記課題を改善することを目的とし、かつ高いクッション性を熱転写

受像シートに得るためには、2)の中空粒子を用いる手段が最適である。

【0010】また、2)の中空粒子を含有するにあたって、該中空粒子はボタン、ペンタン等の低沸点液体をポリ塩化ビニリデン、ポリアクリルニトリル等の熱可塑性樹脂で覆って低沸点溶剤を加熱膨潤させ、熱可塑性樹脂をマイクロカプセル化した中空粒子として高い中空率を長所に発泡フィルムにかわる中空層として有用であるものの、中空層塗工後中空粒子を膨張形成するタイプでは、その膨張径等が厳密に管理できないため、結果的に中空粒子含有樹脂層表面は凹凸となり、中間層及び受像層に含有するには不適となる。よって、本願は発泡済み中空粒子によって形成させる樹脂層をセルロース繊維状基材の基体上に、形成した熱転写受像シートに関するものである。

【0011】発泡済みの中空粒子は、中空層塗工後中空粒子を膨張するタイプと比較して、中空の粒子として存在するためには、粒子の隔壁の厚さが制限され、ある一定以下の厚さでは、単独の粒子として存在できない。したがって、ある程度の中空率となると、それ以上に中空率を上げることが難しくなる。特に、中空粒子が平均粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の小粒径となると、さらに中空率を上げることが難しくなる。そこで、中空粒子の結着用の樹脂をクッション変形率が高い樹脂にすることによって、中間層のクッション変形率をさらに向上することができ、熱転写受像シートのクッション変形率を更に向上することができる。

【0012】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の熱転写受像シートは、基体としてセルロース繊維を主体とした紙基体であり、例えば、上質紙、アート紙、軽量コート紙、コート紙、キャストコート紙、合成樹脂またはエマルジョン含浸紙、合成ゴムラテックス含浸紙等が挙げられ、この中で最も好ましいのは上質紙、軽量コート紙、コート紙などである。またキャストコート紙などは、耐水性を付与したものであるが、表面光沢や表面形状などの質感が普通紙とは異なり、さらにコスト高になるため好ましくない。これらの基材の厚みは、 $50\sim 250\mu\text{m}$ 、好ましくは $100\sim 200\mu\text{m}$ 程度であり、 $50\mu\text{m}$ を下回る基材は、吸水時にしわが発生する等の問題が発生するため好ましくない。

【0013】基材として、セルロース繊維を主体としたこれら紙基体を熱転写受像シートに用いた場合、記録体と重ね合わせて染料を転写することで画像を形成する昇華転写記録では、少なくとも染料を転写可能な樹脂で構成した受像層を設ける必要があるものの、紙基体繊維のスキムラや密度ムラを拾い転写濃度ムラを発生させてしまう。よって該基体を用いた熱転写受像シートの画像均一性を満足するためには、最終形態である熱転写受像シートとしてのクッション変形率を、 $10\%$ 以上にすることがある。

【0014】熱転写受像シートのクッション変形率は少なくとも $10\%$ 以上であること、より好ましくは $12\%$ 以上であることが好ましい。基体としてセルロース繊維を主体とした紙基体を使用しているため、湿度によってクッション変形率が変動するため、 $12\%$ 以上とすることにより、白抜けのない画質が安定して得られる。

【0015】中空粒子の結着用の樹脂のクッション変形率は少なくとも $5.0\%$ 以上であること、より好ましくは $6.5\%$ 以上であることが好ましい。樹脂のクッション変形率は、フィルム上に樹脂層を設け、ダイヤルゲージ(三豊製作所社製)に標準測定子を取り付け、ダイヤルゲージスタンド(No. 7001DGS-M)に設置する。ダイヤルゲージ押え部分に $100\text{g}$ の荷重をかけたときと、荷重をかけないときのそれぞれのフィルムの厚さを除いた樹脂の厚みを $D_{100}$ 、 $D$ とすると、下記式のように表される。

【0016】

【数1】

クッション変形率(%) =  $(D - D_{100}) / D \times 100$

【0017】また、熱転写受像シートとしてのクッション変形率を $10\%$ 以上にするためには、紙基体上の樹脂層中に中空粒子を含有させれば良いが、該中空粒子の中空率は $85\%$ 以上かつ平均粒子径を $4\sim 10\mu\text{m}$ にする必要がある。中空粒子の中空率が $85\%$ 以上であっても、平均粒子径が $4\mu\text{m}$ を下回った場合には、中空粒子含有樹脂層内の空隙部が減少し、結果としてのクッション変形率は、低下してしまう。また、中空粒子の平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を越える場合には、熱転写受像シートの表面凹凸が大きく、光沢性が著しく低下すると共に、表面凹凸に起因する画像ムラが発生してしまう。

【0018】さらに、熱転写受像シートとしてのクッション変形率を向上させるためには、中空粒子の物性のみならず、樹脂層内の中空粒子含有量を、樹脂重量に対して少なくとも $35\%$ 重量%以上、好ましくは $50\%$ 重量%以上含有していることが好ましい。中空粒子は紙基体上の樹脂層として、少なくとも受像層形成層内に含有していればよいが、高濃度画像を形成させるためには、染料染着樹脂である受像層と紙基体の間に中間層を設け、該中間層に中空粒子を含有させることがより好ましい。

【0019】中空粒子は、ボタン、ペンタン等の低沸点液体をアクリロニトリル、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステルのいずれか、またはそれらの混合物もしくは重合物よりなる熱可塑性樹脂で覆って、マイクロカプセルとした粒子をあらかじめ加熱発泡して中空粒子化させたものであるが、受像層及び中間層に含有する際には受像層及び中間層形成溶媒に膨潤・溶解しないタイプのものを使用する必要がある、特開平9-99651号公報や特開平11-277917号公報で使用されている塩化ビニリデンを中空粒子樹脂として含有させた場合には、耐有機溶媒性が著

しく劣るため、好ましくない。

【0020】中間層の樹脂としては、発泡粒子を結合することができる樹脂を使用すればよく、例えば酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、塩ビ酢ビ共重合体、セルロースエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリメタクリル酸エステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレンオキシド樹脂、ポリビニルエーテル樹脂またはポリアクリロニトリル樹脂など公知の熱可塑性樹脂はいずれも使用でき、架橋剤との反応硬化物、単独または2種以上を混合して使用してもよい。特に記録中での膜強度や保存中での耐溶剤性、耐水性を考慮すれば分子量だけでなく耐熱樹脂、架橋された樹脂がより好ましい。

【0021】中間層樹脂として水に可溶な樹脂で形成した場合、または中間層形成後に樹脂が架橋するものを使用した場合には問題ないが、これら樹脂は、一般的に水には溶解しないものが多く、有機溶媒、例えばメチルエチルケトン、トルエン、酢酸エチル及びアルコール溶媒などには可溶であるため、中空粒子含有中間層として有機溶媒のみに可溶な樹脂で形成する場合や、受像層を積層する際の受像層形成液が有機溶媒を使用している場合には、同様に中間層内の中空粒子が有機溶媒に侵されてしまう。

【0022】この場合、結果的に中空粒子を含有しても最終的な熱転写受像シートとしてのクッション変形率を減少させてしまい、画像転写ムラの原因となるため、中空粒子は樹脂可溶有機溶媒に膨潤・溶解してしまわないようなものを使用する必要がある。

【0023】結着樹脂の溶媒を水にすることにより、有機溶剤を使用した場合より、安全であることから、作業性が向上する。また、中空粒子は、含水していない粉体状の場合と含水あるいはエマルジョンの形状の場合があり、平均粒径  $10\mu\text{m}$  以下の小粒径となると含水あるいはエマルジョンの形状である場合が多いため、結着樹脂の溶媒が水であることにより、中空粒子の分散性が向上する。

【0024】中間層の膜厚としては、 $10\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$  であり、それ以下では、やはり膜としての所望のクッション性や断熱性が得られない。またそれ以上では性能が飽和してしまい、それ以上の性能は得られないことから、 $100\mu\text{m}$  以上を否定するわけではないが、カーン調整や紙厚調整等のクッション性や断熱性以外の効果を期待するためでなければ意味はない。

【0025】受像層の樹脂としては、染着性の高い樹脂を使用すればよく、例えば酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、塩ビ酢ビ共重合体、塩ビ酢ビビニルアルコール共重合体、セルロースエステル樹

脂、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリメタクリル酸エステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレンオキシド樹脂、ポリビニルエーテル樹脂またはポリアクリロニトリル樹脂など公知の熱可塑性樹脂はいずれも使用でき、架橋剤との反応硬化物、単独または2種以上を混合して使用してもよい。特にポリビニルアセタール樹脂や塩化ビニル系樹脂は高濃度の画像を形成し、画像保存性も良好であるが、これら樹脂は水には溶解せず、例えばメチルエチルケトン、トルエン、酢酸エチル及びアルコール溶媒などには可溶するため、中空粒子を含有して熱転写受像シートとしてのクッション変形率を高めるためには、有機溶媒に対して膨潤・溶解しないものを使用しなければならない。

【0026】セルロース繊維を主体とした紙基体に中空粒子含有中間層／受像層を順に積層した熱転写受像シートでは、該受像層の膜厚は  $1.0\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは  $2\mu\text{m} \sim 7\mu\text{m}$  である。それ以下では染料を十分に受容できずに印字濃度不足が発生し、仮に高濃度が得られたとしても染着樹脂の染料保持量を超えることにより、保存中に染料の結晶化や表面ブリードが発生する問題が生ずる。

【0027】また、受像層が  $10\mu\text{m}$  を超えると、受像層（断熱性、クッション性能を有さない樹脂層）の膜厚増加により、下層の中空粒子含有中間層の断熱性、クッション性効果が損なわれ、感度低下が生ずるだけでなく、 $10\mu\text{m}$  を超える層を均一に形成するには、一般のワイヤーバー、グラビア塗工法では積層でなければ実現せず、生産性に悪影響を生じさせるものである。

【0028】樹脂としての感度、画像均一性、初期光沢度等の総合的最適組み合わせは、中空粒子の含有量、受像層の膜厚調整や特に初期光沢度を向上させるためには、中空粒子含有中間層／受像層の積層タイプでは、中空粒子中空層塗工後にキャレンダー処理を施すことがより好ましく、さらには中空粒子含有中間層が破壊されない限りにおいて、高温化でキャレンダー処理を施すことがより好ましい。キャレンダーの施す圧力条件は、 $1 \sim 150\text{MPa}$ 、好ましくは  $5 \sim 100\text{MPa}$  であり、温度は室温から中空粒子が破泡せず、中空層用のバインダーの  $T_g$  以上がよく、具体的には、 $30$  から  $150^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $40 \sim 130^\circ\text{C}$  であり、最終的な熱転写受像シートの表面の光沢度が、JIS Z-8741 に準じた測定法において  $G_s(60^\circ) \geq 40$  となるように決定すればよい。

【0029】受像層上に離型層を設けることにより、熱転写受像シートと記録層の融着、あるいは速度差駆動におけるスティッキングが発生しにくくなるが、特に中空粒子含有層は耐熱性が低く、機械的強度も発泡フィルム

等と比較し弱い、離型層により走行性が良好となれば、中空粒子含有層にかかる負荷も減少し、スティッキングは非常に有利になる。

【0030】離型層は、離型性のある樹脂ならば従来公知の樹脂でよく、例えばシリコン樹脂が挙げられる。また潤滑物質を添加することによりさらに良好となり、例えば流動パラフィン等石油系潤滑油、ハロゲン化炭化水素、ジエステル油、シリコン油、フッ素シリコン等合成潤滑油、各種変性シリコン油（エポキシ変性、アミノ変性、アルキル変性、ポリエーテル変性等）、ポリオキシアルキレングリコール等の有機化合物とシリコンの共重合体等のシリコン系潤滑性物質またはシリコン共重合体、フルオロアルキル化合物等各種フッ素系界面活性剤、トリフルオロ塩化エチレン低重合体等のフッ素系潤滑性物質、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス等のワックス類、高級脂肪酸アルコール、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸塩、二硫化モリブデン等が使用でき、その中でも特に、シリコン共重合体（樹脂にシリコンをブロックやグラフトにより重合させたもの）は良好である。これらの潤滑物質は、1種でもよいが2種以上の混合によって使用してもよい。離型層の厚さは、 $0.05\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 程度が好ましい。

【0031】発明の受像体と組み合わせて使用する記録方法は従来公知のものが使用できるが、受像体に対する記録体の相対速度を $1/n$ 倍（ $n>1$ ）の条件（すなわち受像体の速度を記録体の速度より速くして）記録体の基体側から加熱印字することにより、ランニングコストを低くすることができる。特に、熱転写受像シートに対する記録体の相対速度を $1/n$ 倍（ $n>1$ ）の系では、受紙に対しインク層の幅が $1/n$ でよいことから、受紙\*30

（実施例1）

#### <中間層>

アクリロニトリル、アルキル酸を主体とする共重合体よりなる

発泡中空粒子（中空率：90%、平均粒子径： $5.0\mu\text{m}$ ） 6部

ポリビニルアルコール

（クラレポバールPVA617：クラレ社製） 10部

水 150部

攪拌分散して得た塗工液を基体として、OKトップコート紙（王子製紙（株）社製、米坪 $157\text{g}/\text{m}^2$ ）に1.2mm径のワイヤーからなるワイヤーバーにて塗工し、塗工後 $100^\circ\text{C}$ 3分間乾燥して中間層を形成し、スーパーキャレンダーのキャレンダー圧を $30\text{MPa}$ で2※

#### <受像層>

ポリビニルアセタール樹脂（KS-1：積水化学社製） 4.7部

トルエン 21.4部

メチルエチルケトン 64.3部

次に、下記離型層形成液をワイヤーバーを用いて離型層を塗布し、乾燥温度 $80^\circ\text{C}$ で1分間乾燥後、 $60^\circ\text{C}$ で12時間のエージングを行ない、熱転写受像シートを作成

#### <離型層>

\*の副走査方向の長さ（L）の $1/n$ に次色のインク層がセットされており、そこにもう1本のサーマルヘッドを設けることにより、1又は2色目の画像を $L/n$ 遅れで印字することが可能であり、これにより高速にて印字することが可能となる。

【0032】画像転写時の転写濃度ムラは、印画時のサーマルヘッドとプラテン間の圧力を高めることで減少できるものの、熱転写受像シートに対する記録体の相対速度を $1/n$ 倍（ $n>1$ ）の系では、記録体と熱転写受像シートを滑らせながら搬送させるために負荷が大きくなり、融着を引き起こす原因になるため、特に本発明の熱転写受像シートのクッション変形率を高めることは重要な要素となるが、熱転写受像シートのクッション変形率を30%を超えた場合には、印画時のサーマルヘッドとプラテン間の圧力を高めると同様な搬送負荷が大きくなり、融着を発生しやすくなることから好ましくない。

【0033】更に、公知の添加剤として紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定化剤等を添加してもよい。また画像が形成されたあと加熱処理を施すことにより、受像体に移行した染料が内部に拡散され、保存安定性や耐可塑性および耐光性が向上する。これらの加熱処理は1度でもよいが、2回以上加熱処理を行なうとさらに向上する。

【0034】更にまた、基体下面にバック層を従来公知の材料を用いて設けることもできるし、表面処理、熱およびエネルギー処理を施すこともできる。

#### 【0035】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。また、以下に示す部はいずれも重量基準である。

※回かけた。次に、下記受像層形成液をワイヤーバーを用いて塗布し、乾燥温度 $80^\circ\text{C}$ で1分間乾燥後、膜厚が $5.0\mu\text{m}$ となるように積層した。

#### 【0036】

した。

#### 【0037】

## II

12

シリコン樹脂 (SR2411: 東レシリコン社製)	2部
シリコングラフトポリビニルブチラル樹脂 (SP712: 大日精化社製)	10部
n-ブタノール	50部
トルエン	50部

【0038】(実施例2) 下記の間層形成液を用いて \*受像シートを作成した。  
 中間層を形成した以外は、実施例1と同様にして熱転写\*

## &lt;中間層&gt;

アクリロニトリル、アルキル酸を主体とする共重合体よりなる 発泡中空粒子 (中空率: 90%、平均粒子径: 5.0 $\mu\text{m}$ )	6部
ポリビニルブチラル (BX-1: 積水化学社製)	10部
エタノール	120部
n-ブタノール	30部

【0039】

(実施例3)

## &lt;受像層&gt;

アクリロニトリル、アルキル酸を主体とする共重合体よりなる 発泡中空粒子 (中空率: 90%、平均粒子径: 5.0 $\mu\text{m}$ )	7部
ポリビニルアセタール樹脂 (KS-1: 積水化学社製)	10部
トルエン	120部
メチルエチルケトン	30部

攪拌分散して得た塗工液を基体として、OKトップコート紙 (王子製紙 (株) 社製、米坪157  $\text{g}/\text{m}^2$ ) にワイヤーバーにて塗工し、塗工後100℃3分間乾燥して10  $\mu\text{m}$ の受像層を形成した。次に、実施例1で用いた離型層を積層し、同様に熱転写受像シートを作成した。

【0040】(実施例4) 受像層の膜厚を0.5  $\mu\text{m}$ にした以外は、実施例1と同様にして熱転写受像シートを作成した。

※【0041】(実施例5) 実施例1の中間層を塗工後、スーパーキャレンダーのキャレンダー圧を30  $\text{mPa}$ で1回かけ、さらに80℃のキャレンダー圧を30  $\text{mPa}$ で熱処理を施した以外は、同様に熱転写受像シートを作成した。

【0042】(実施例6) 下記の間層形成液を用いて中間層を形成した以外は、実施例1と同様にして熱転写受像シートを作成した。

## &lt;中間層&gt;

アクリロニトリル、アルキル酸を主体とする共重合体よりなる 発泡中空粒子 (中空率: 90%、平均粒径: 5.0 $\mu\text{m}$ )	6部
ポリビニルアルコール (クラレポパールRS-117: クラレ社製)	10部
水	144部

【0043】(実施例7) 下記の間層形成液を用いて ★受像シートを作成した。  
 中間層を形成した以外は、実施例1と同様にして熱転写★

## &lt;中間層&gt;

アクリロニトリル、アルキル酸を主体とする共重合体よりなる 発泡中空粒子 (中空率: 90%、平均粒径: 5.0 $\mu\text{m}$ )	6部
ポリビニルアルコール (クラレポパールRS-105: クラレ社製)	10部
水	144部

【0044】(実施例8) 実施例7の中間層を塗工後、スーパーキャレンダーのキャレンダー圧を30  $\text{mPa}$ で1回かけ、さらに80℃のキャレンダー圧を30  $\text{mPa}$ で熱処理を施した以外は、同様に熱転写受像シート

を作成した。

【0045】(実施例9) 下記の間層形成液を用いて中間層を塗布した以外は、実施例1と同様にして熱転写受像シートを作成した。

## &lt;中間層&gt;

アクリロニトリル、アルキル酸を主体とする共重合体よりなる 発泡中空粒子 (中空率: 93%、平均粒子径: 7.40 $\mu\text{m}$ )	6部
--	----



13

14

ポリビニルアルコール（クラレポバールPVA617：クラレ社製）	10部
水	150部

【0046】（比較例1）下記の間層形成液を用いて \*受像シートを作成した。  
 中間層を塗布した以外は、実施例1と同様にして熱転写\*

## ＜中間層＞

アクリロニトリル、アルキル酸を主体とする共重合体よりなる 発泡中空粒子（中空率：83%、平均粒子径：5.0 $\mu$ m）	6部
ポリビニルアルコール （クラレポバールPVA617：クラレ社製）	10部
水	150部

【0047】（比較例2）下記の間層形成液を用いて ※受像シートを作成した。  
 中間層を塗布した以外は、実施例1と同様にして熱転写※

## ＜中間層＞

塩化ビニリデン、アクリロニトリルを主体とする共重合体よりなる 発泡中空粒子（中空率：90%、平均粒子径：3.2 $\mu$ m）	6部
ポリビニルアルコール （クラレポバールPVA617：クラレ社製）	10部
水	150部

【0048】（比較例3）下記の間層形成液を用いて ★受像シートを作成した。  
 受像層を塗布した以外は、実施例3と同様にして熱転写★20

## ＜受像層＞

塩化ビニリデン、アクリロニトリルを主体とする共重合体よりなる 発泡中空粒子（中空率：90%、平均粒子径：3.2 $\mu$ m）	7部
ポリビニルアセタール樹脂（KS-1：積水化学社製）	10部
トルエン	120部
メチルエチルケトン	30部

【0049】＜記録体の作成＞厚さ1 $\mu$ mのシリコーン樹脂耐熱層を裏面に有する6 $\mu$ mの芳香族ポリアミドフィルムの表面に、ワイヤーバーを用いて中間接着層形成層を塗布し、100℃90秒間乾燥し、これを60℃で12時間エージング処理を行ない、厚さ1 $\mu$ mの中間接着層を形成した。次いで厚さ3 $\mu$ mの染料供給層、1 $\mu$ mの転写寄与層をワイヤーバー塗布した後に、100℃90秒間乾燥および60℃12時間のエージング処理を行なって積層せしめて記録体を得た。

【0050】

## ＜中間接着層形成液＞

ポリビニルブチラール樹脂（積水樹脂社製：BX-1）	10部
イソシアネート化合物（日本ポリウレタン：コロネートL）	5部
トルエン	95部
メチルエチルケトン	95部

【0051】

## ＜染料供給層形成液＞

ポリビニルブチラール樹脂（積水樹脂社製：BX-1）	10部
イソシアネート化合物（日本ポリウレタン：コロネートL）	5部
昇華性染料（日本化薬社製：R-3）	5部
エタノール	180部
正ブタノール	10部

【0052】

## ＜転写寄与層形成液＞

ポリビニルブチラール樹脂（積水樹脂社製：BX-1）	10部
イソシアネート化合物（日本ポリウレタン：コロネートL）	5部
昇華性染料（日本化薬社製：R-3）	5部
アルコール変性シリコンオイル （東レダウコーニングシリコン社製：SF8427）	0.5部

【0053】記録媒体の低染着層と受像媒体の受像層とが接するようにして重ねて、次の条件で記録を行なった。

サーマルヘッドのグレーズ形状：部分グレーズ（京セラ製）

サーマルヘッドへの最高印加エネルギー：2.21mJ / dot

受像媒体の走行速度：8.0mm/秒

転写媒体の走行速度：0.8mm/秒

【0054】熱転写受像シートの表面光沢度は光沢度計PG-1M（日本電色工業（株）社製）を使用し、画像濃度は画像形成後、反射型濃度計X-Rite 938を使用し測定した。熱転写受像シート及び中空粒子含有樹脂層のクッション変形率は、測定サンプルを温度23℃湿度50%の環境下に24時間放置した後に、下記の方法により測定した値である。なお、中空粒子含有樹脂\*

<中間層>

塩化ビニリデン、アクリロニトリルを主体とする共重合体よりなる

発泡中空粒子（中空率：83%、平均粒径：5.0μm）

ポリビニルアルコール

（クラレポバールPVA-613：クラレ社製）

水

6部

10部

144部

実施例1と同様にして記録を行った。その結果を表2に示す。

※中間層を塗布した以外は、実施例1と同様にして熱転写受像シートを作成した。

【0057】（比較例5）下記の間層形成液を用いて※

<中間層>

塩化ビニリデン系発泡中空粒子

（中空率：90%、平均粒径：4.0μm）

ポリビニルブチラール（BX-1：積水化学社製）

エタノール

n-ブタノール

6部

10部

120部

30部

【0058】（比較例6）下記の間層形成液を用いて中間層を塗布した以外は、実施例4と同様にして熱転写★

★受像シートを作成した。

<中間層>

アクリロニトリル、アルキル酸を主体とする共重合体よりなる

発泡中空粒子

（中空率：93%、平均粒径：7.40μm）

ポリビニルアルコール（クラレポバールPVA617：クラレ社製）

水

6部

10部

50部

【0059】

【表1】

	変形率 (%)	光沢度	濃度	画像ムラ
実施例 1	1.5	4.5	2.3	なし
実施例 2	1.2	5.0	2.2	なし
実施例 3	1.0	3.0	1.1	なし
実施例 4	1.8	3.0	1.5	なし
実施例 5	13.5	6.5	2.3	なし
比較例 1	7.5	4.5	2	あり
比較例 2	5.3	4.8	1.8	あり
比較例 3	1.2	5.8	1.2	あり

画像ムラについては、目視により評価を行なったが、実施例 1～5 においては、濃度ムラのない均一な画像が形成されたが、比較例 1～3 においては、白抜け等の濃度 \*

\*ムラが発生した。

【0060】

【表 2】

	クッション 変形率(%)	樹脂のクッション 変形率 (%)	光沢度 (%)	濃度	画像ムラ
実施例 6	1.4	5.4	4.0	2.2	なし
実施例 7	1.5	6.8	4.1	2.2	なし
実施例 8	1.4	6.8	5.9	2.3	なし
実施例 9	1.7	7.5	4.0	2.3	なし
比較例 4	8	4.5	4.0	2	あり
比較例 5	8.5	5.1	4.5	2	あり
比較例 6	3.1	16.8	2.0	測定不能 (融着発生)	あり (融着発生)

画像ムラについては、目視により評価を行なったが、実施例 6～9 においては、濃度ムラのない均一な画像が形成されたが、比較例 4～6 においては、白抜け等の濃度ムラが発生した。

【0061】

【発明の効果】以上、詳細かつ具体的な説明から明らかなように、本発明の熱転写受像シートは、セルローズ繊維を主体とした紙を基材とし、該基材上に少なくとも樹脂層として染料を染着させる受像層を設けた熱転写受像シートにおいて、該熱転写受像シートのクッション変形率が10%以上30%以下であることによって、感度が高く、光沢度に優れ、白抜け等による画像転写ムラがない受像シートが提供される。さらに、基材上の樹脂層として、中間層／受像層又は受像層を少なくとも設けた熱

転写受像シートにおいて、該樹脂層中の少なくとも一層以上中空率85%以上、かつ平均粒子径が4～10μmである中空粒子を含有すること、また、該中空粒子の含有量が含有樹脂層中の樹脂成分の重量に対して、35重量%以上含有していること、また、該中空粒子の隔壁が、アクリロニトリル、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステルのいずれか、またはそれらの混合物もしくは重合物よりなり、メチルエチルケトン、トルエン、酢酸エチルおよびアルコール溶媒に不溶であること、また、基材上の樹脂として、中

う極めて優れた効果を奏する。